

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03221520
PUBLICATION DATE : 30-09-91

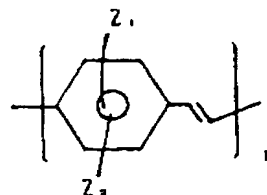
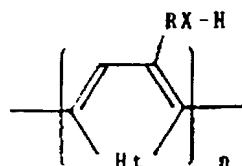
APPLICATION DATE : 29-01-90
APPLICATION NUMBER : 02018209

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : SAIDA YOSHIHIRO;

INT.CL. : C08G 61/12 H01B 1/12 H01M 4/60

TITLE : WATER-INSOLUBLE SELF-DOPING
TYPE ELECTRICALLY CONDUCTIVE
POLYMER AND PRODUCTION
THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To insolubilize a water-soluble self-doping type electrically conductive polymer having a specific structure in water while maintaining self-doping function and electric conductivity thereof and obtain the subject polymer improved in water and solvent resistance by subjecting the aforementioned polymer to dehydrating treatment.

CONSTITUTION: The objective polymer, obtained by subjecting a water-soluble electrically conductive polymer having self-doping function and units expressed by formula I or II (Ht is NH, S, etc.; R is 1-10C chain bifunctional hydrocarbon or ether bond-containing bifunctional hydrocarbon; X is SO₃ or CO₂; Z₁ is RX-H; Z₂ is RX-H, H, etc.; the polymerization degree n is ≥10) to dehydrating treatment and having the units expressed by formula I or II. For example, thiophene-3-(ethanesulfonic acid), etc., are cited as the polymer expressed by formula I and, e.g. 2-methoxy-5-(propyloxy-3-sulfonic acid)-1,4-phenylenevinylene is cited as the polymer expressed by formula II.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平3-221520

⑤Int.Cl.⁵C 08 G 61/12
H 01 B 1/12
H 01 M 4/60

識別記号

NLJ

Z

庁内整理番号

8215-4J
7244-5G
8222-5H

④3公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭発明の名称 水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマー及びその製造方法

⑯特 願 平2-18209

⑰出 願 平2(1990)1月29日

⑱発 明 者 吉 良 正 明 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲発 明 者 池 ノ 上 芳 章 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲発 明 者 齋 田 義 弘 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑳出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑代 理 人 弁理士 菊地 精一

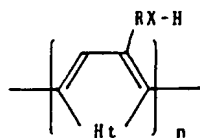
明 細 書

1. 発明の名称

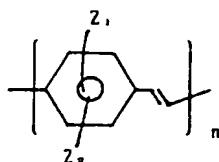
水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水不溶性の下記一般式(I)または(II)で示される構造単位を有する自己ドーブ型導電性ポリマー。



(I)



(II)

式中、HtはNH、S、O、SeまたはTeであり、Rは炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基あるいは、エーテル結合を含む二価の炭化水素基であり、XはSO₂またはCO₂である。

Z₁はRX-H、Z₂はRX-H、Hまたは

はOR'であり、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのあるアルキル基を表わす。重合度nは10以上である。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)または(II)で示される水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーを脱水処理することを特徴とする水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーの製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)または(II)で示される水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーを脱水処理して、水分含有量を5%以下としたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐水性、耐溶剤性の改質された、電気的、機械的特性の優れた水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーおよびその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

導電性ポリマーのうち、特願平1-9063号およびプロシーディング・オブ・ザ・エーシーエス・ディビジョン・オブ・ポリメリック・マテリアルズ：サイエンス・アンド・エンジニアリング、ロスアンジェルス、カリフォルニア州、米国（Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering）第59巻、第1164頁（1988年、秋季大会）に開示された自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーは、 π 電子が共役結合している主鎖に拡散の遅い大きなアニオン性基をあらかじめ共有結合させた単位構造を有し、この隣接アニオン性基が π 電子共役系の酸化還元過程に迅速にドーバントとして働くことを特徴とするものである。

この導電性ポリマーの酸化還元反応では、スルホン酸のプロトンが放出されるものであり、従来の導電性ポリマーにみられるアニオン性ドーバントの移動過程を伴う導電機構とは原理的に異なる。すなわち、自己ドーピング機能を有する導

電性ポリマーのドーピング過程では、イオン半径の小さなプロトンが移動するので、導電性ポリマー中を容易に且つ素早く移動できるが、自己ドーピング機能を有しない従来の導電性ポリマーでは、移動するドーバントは大きなイオン半径を有するため応答速度が律速となる。

換言すれば、小さなプロトンの移動を介する自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーでは、応答速度が極めて速いことが期待される。詳しくは、特開昭63-39916号公報を参考にすることができる。

また、この自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーは、水に可溶であって、容易に任意の形状に成形、製膜することができる特徴を持っていることから、大面積フィルムが容易にでき、また微細な加工が必要な電気素子に対しても極めて優れた加工性を有する特徴がある。

しかしながら、一般的にこれらの特性を応用したエレクトロクロミック用デバイスでは、駆動システムとして溶媒を用いることが多く、駆動サイ

クルの反復使用により素子基板からの導電性ポリマーの溶出や素子表面での物理的な経時変化から性能が著しく低下するという問題点があった。

また大面積化した導電性フィルムとしての応用では、このポリマーが水溶性であるがゆえに、空気中の湿度に対しても特性が著しく影響を受けるという問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーは、酸化還元反応に対する応答速度が速く、電気化学的活性が高いので二次電池の電極として、またエレクトロクロミック表示素子として優れた性質を備えていることが当然期待されているが、水溶性であるためにその環境下の影響、例えば溶媒系または水分によって特性が著しく低下するという問題点を有していた。

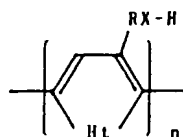
これらの問題点を解決するためには、自己ドーブ型導電性ポリマーの耐水性向上が急がれていた。

〔課題を解決するための手段〕

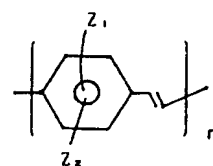
自己ドーブ型導電性ポリマーは、水溶性ポリマーであるために工業的な製膜工程や成形工程においては製造上安全性に特に優れた材料として高く評価されている。

これら工業的ニーズに応えるべく十分に検討を重ねた結果、従来から問題点であった耐湿性、耐水性の改善について検討を行ない、驚くべきことに、水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーであって、下記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で示される構造単位を有する化合物が自己ドーピング機能、導電性を備えたまま水不溶性となることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は水不溶性の下記一般式（Ⅰ）または（Ⅱ）で示される構造単位を有する自己ドーブ型導電性ポリマーである。



(Ⅰ)



(Ⅱ)

式中、H t,はNH、S、O、SeまたはTeであり、Rは炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基あるいは、エーテル結合を含む二価の炭化水素基であり、XはSO₂またはCO₂である。

Z₁はRX-H、Z₂はRX-H、HまたはOR'であり、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのあるアルキル基を表わす。重合度nは10以上である。

また、上記一般式(I)または(II)で示される水溶性の自己ドーブ機能を有する導電性ポリマーを脱水処理することによる水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーの製造方法に関する。

本発明の対象となる一般式(I)に属する水不溶性の自己ドーブ型導電性ポリマーとしては、例えばチオフエン-3-(2-エタンスルホン酸)、チオフエン-3-(3-プロパンスルホン酸)、チオフエン-3-(4-ブタンスルホン酸)、チオフエン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、チオフエン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、

チオフエン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、チオフエン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、チオフエン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)、テニルスルホン酸、2-(3-チエニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルオキシ)プロパンスルホン酸、4-(3-チエニルオキシ)ブタンスルホン酸、2-(3-テニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-テニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]エタンスルホン酸、3-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]プロパンスルホン酸、フラン-3-(2-エタンスルホン酸)、フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)、フラン-3-(4-ブタンスルホン酸)、フラン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、フラン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、ピロール-3-(2-エタンスルホン酸)、ピロール-3-(3-プロパンスルホン酸)、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)、ピロール-3-(5-ペンタンスルホン酸)、

ピロール-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、セレンフェン-3-(2-エタンスルホン酸)、セレンフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、セレンフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)、セレンフェン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、セレンフェン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、テルルフェン-3-(2-エタンスルホン酸)、テルルフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、テルルフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)、テルルフェン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、テルルフェン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)等のポリマーが例示できる。

また、一般式(II)に属する水不溶性の自己ドーブ型導電性ポリマーとして、2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-エトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-ブチルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-ブチルオキシ-5-

(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-ブチルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ペンチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン等のポリマーが例示できる。

この水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーは、従来公知であった前記一般式(I)または(II)で示される水溶性の自己ドーブ機能を有する導電性ポリマーを、意外にも単に脱水処理することに

よって得ることができる。

後で実施例において詳細に説明するが、水不溶性と水溶性のそれぞれのポリマーの間には、耐湿性、水溶性には差が認められるが、その他の性質、例えば紫外-可視-近赤外吸収、電気伝導度、X-線回折パターン、熱分析(TG-DTA)等においては両者間に本質的な差が認められず、耐水性が如何なる理由に基づいているかは、上記の分析手段によっては全く不明である。

しかし、脱水処理前には水に対して極めて容易に溶解する導電性ポリマーが、冷水に溶解しないポリマー、更に脱水処理の仕方によってはソックスレーにて熱水にて抽出操作を行なっても膨潤させない、耐水性を備えたポリマーまで、耐水性を得るに至る。

これらの水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーにおいて前記一般式(I)および(II)においてnが約10未満のごとき低分子のポリマーであつては、ポリマー自体導電性が小さく、また電気化学的活性が乏しいもので、耐水性を付与すること

も出来ない。したがって、原料としては少なくともnは10以上の数値である水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーを用いるべきである。

脱水処理としては、常温でシリカゲルまたはアルミナ等の真空デシケーター中では、3μm以下のフィルムとして最少限5日以上処理することが必要であり、100℃、10⁻³mmHg程度の真空中では30分～3時間程度で冷水に溶解しない程度の耐水性を獲得するが、120℃、真空中、4～5時間程度の脱水処理をすることにより、12時間のソックスレー抽出に対して膨潤しない耐水性のある導電性ポリマーを得ることができる。

脱水処理の温度は、150℃以上は導電性ポリマーの劣化が起きることがあるので注意する必要がある。

以上の説明からも分かるように、弱い脱水処理では冷水に対して耐水性はあっても膨潤したり、高温の水には溶解したりする。脱水度が高くなると

に従い膨潤がなくなり、高温においても溶解しなくなる傾向がある。

これは、ポリマーの種類、重合度、形状等により一定してはいないが、一般には高分子量程、形状も粉末よりはフィルムの方が不溶化しやすい傾向が見られる。

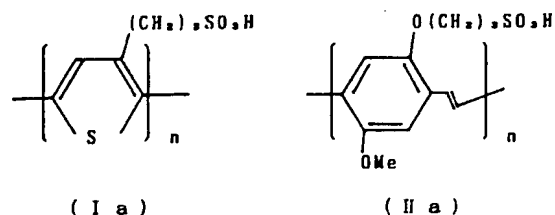
例えばソックスレー抽出に耐える程度の耐水性を付与するには100℃～150℃における脱水処理が有効である。このような脱水処理によって水不溶性となった自己ドーブ型導電性ポリマーは、水不溶性となっただけで脱ドーブもなければ他の物性値にも変化がないように見受けられ、特に電気化学的特性は全く変化が見られなかったことは驚くべきことである。

[実施例]

以下、実施例、比較例をもって本発明を具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

本実施例、および比較例に用いた水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーは、前記

一般式(I)及び(II)において、X=SO₃Hを有する単位構造をもつ高分子であり、具体的には以下の式(Ia)および(IIa)で示す構造を有する。



但し、(Ia)はポリ「チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)」であり、その製造方法は、前記特願平1-9063号に、また(IIa)についてはポリ「2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン」であり、その製造方法はプロシーディング・オブ・ザ・エーシーエス・ディビジョン・オブ・ポリメリック・マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング、ロスアンジェル

ス、カリフォルニア州、米国 (Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering) 第59巻、第1164頁(1988年、秋季大会)を参考にした。

(I a) の平均分子量は、 $M_w = 1 \times 10^5$ (プルラン換算としてGPCにより測定した) であり、(II a) は、 $M_w = 1.4 \times 10^5$ (同上) のものを使用した。

これらの水溶性自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーを水に溶解させ、スピンコーターによって製膜した。

なお、水溶性自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーおよび水不溶性自己ドーピング型導電性ポリマーの構造解析は、以下の分析手段から実施した。電気伝導度は当該試料を約1mmの厚さにプレスした後、2mm×10mmの大きさに切断し、四端子法で測定した。

紫外線可視近赤外吸収スペクトルの測定は、日立製作所製自記分光光度計330で測定を行なった。

がら次の実施例の中で説明する。但し、ここで用いた水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマー(I a)、または(II a)はいずれもフィルム状のものを製造するときは約2wt%水溶液からスピンコート法によって任意のガラス基板上に製膜した。粉末状のものを製造するときには、前記水溶液を充分乾燥させた後粉碎するか、あるいは前記水溶液をメタノールとか、アセトン等の親水性溶媒中に投入することによって製造した。

(実施例1)

前記水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマー(I a)、または(II a)のフィルムまたは粉末を表-1に示す条件で100℃のオーブン中で任意の時間だけ乾燥処理を施したところ、含水率に応じて概ね以下の結果が得られた。

① ポリマー(I a)をフィルム状の形態で100℃のオーブン中で2時間乾燥したものは、含水率が約1%であって、10℃の冷水には不溶のままであったが、40℃の温水に投入したところ

電気化学的特性の評価は、北斗電工(株)製のサイクリックボルタムメトリーを使用した。

X線解析の測定は、理学電気(株)製の装置により実施した。熱分析は理学電気(株)製のTG-DTA熱分析装置を使用した。

また、ポリマー中に含まれる水分量の測定は、三菱化成(株)製カールフィッシャー水分測定装置(微量水分測定装置CA05型器に水分気化装置VA-05型を連動させたもの、検出感度1μgH₂O)を使用した。

水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマー(I a)、(II a)において、水不溶性を与えるための有効的手段は、乾燥処理方法、乾燥温度及び処理時間等によりポリマー中の含水率をコントロールすることで達成される。そこで、その水不溶性の程度は、用いられる材料がフィルム状か粉末状かの形態により若干の差異が認められるが、概ね表-1にまとめられているような含水率の差異により異なっている。

以下、具体的な内容について表-1を参照しな

不完全ながら溶解した。

② 前記①と同じサンプルを100℃のオーブン中で10時間乾燥したものは、含水率が2500ppmであって常温水30日、もしくは80℃熱水1時間でも溶出しなかった。

③ ポリマー(II a)をフィルム状の形態で100℃のオーブン中で10時間乾燥したものは、含水率が1900ppmであり、前記②と同程度の耐水性が得られた。

④ ポリマー(I a)を粉末形態として100℃のオーブン中で10時間乾燥したものは、含水率が3800ppmであって、80℃熱水1時間でも溶解しなかった。

⑤ 同じく粉末形態としてポリマー(II a)を上記④と同条件で処理したものは、含水率2700ppmで前記④と同程度の耐水性があった。

(以下余白)

表-1 耐水性試験結果

実施例	ポリマーの種類と形態	乾燥条件	含水率	耐水性の状況
①	(Ia) フィルム状	100℃、4-7℃中、2時間	1%	10℃の冷水には不溶だが、40℃の温水で溶出した。(不完全)
②	(Ia) フィルム状	100℃、4-7℃中、10時間	2500ppm	常温下には30日以上不溶解。80℃熱水1時間でも不溶解。
③	(IIa) フィルム状	100℃、4-7℃中、10時間	1900ppm	上記②と同じ
④	(Ia) 粉末状	100℃、4-7℃中、10時間	3800ppm	80℃熱水1時間でも不溶解。
⑤	(IIa) 粉末状	100℃、4-7℃中、10時間	2700ppm	同上

表-2 耐水性試験結果

実施例	ポリマーの種類と形態	乾燥条件	含水率	耐水性の状況
①	(Ia) フィルム状	100℃、10 ⁻³ Torr、10時間	1%	10℃の冷水には不溶だが、40℃の温水で溶出した。(不完全)
②	(Ia) フィルム状	100℃、10 ⁻³ Torr、5時間	1500ppm	ソックスレー抽出1時間でもわずかに膨潤。
③	(Ia) 粉末状	120℃、10 ⁻³ Torr、10時間	1100ppm	ソックスレー抽出12時間でも膨潤しなかった。(目視)

(実施例2)

前記実施例1と同様に、今度はオープン乾燥の代わりに真空乾燥処理についても調べた。前記ポリマー(Ia)に対して表-2に示すごとく100℃もしくは120℃の真空環境下で乾燥したところ以下の結果が得られた。

① サンプルとしてポリマー(Ia)のフィルムを100℃、真空処理1時間の条件で処理した。得られたものは含水率が1%であって、10℃の冷水には不溶のままであったが40℃の温水ではゆっくりと溶解した。

② 前記①と同じサンプルを①と同一の乾燥条件で時間を5時間に延ばした結果、得られたものは含水率が1500ppmであって、1時間のソックスレー抽出処理でわずかな膨潤が認められた。

③ 粉末状のポリマー(Ia)に対して、真空下120℃の乾燥処理を行なった結果、含水率1100ppmであってソックスレー処理を12時間しても全く膨潤すらせず不溶のままであった。

(実施例3)

よりマイルドな乾燥処理として、シリカゲル(乾燥剤)の入ったデシケーター中に前記ポリマー(Ia)をフィルム形態として、常温下1カ月にわたって入れておいたところ、含水率が約2%であって40℃の温水で不完全ながら一部溶出した。(表-3参照)

また、前記ポリマー(Ia)の他にポリ「チオフェン-3-(2-エタンスルホン酸)」およびポリ「チオフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)」(Synthetic Metals, 1989, 30巻, P 305, Y. IKENOUE et al.)を用いて同様な試験を行なったところ、ポリマー(Ia)と同様の結果を得た。

(比較例)

本発明の効果を比較するために、水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマー(Ia)または(IIa)のスピンコート膜を製造し、これを表-3の①及び②に示す通り、常温下真空乾燥を5時間行なうと、フィルム状サンプル(各々厚

さ、約2ミクロン）が得られたが、これを室温の水中に投入したところ1、2分以内に完全に水中に溶出し、赤褐色の水溶液となった。

また同様に、前記の方法で得られた同ポリマー（I a）又は（II a）の粉末状サンプルを、各々表-3の③及び④に示す通り、常温下真空乾燥処理を10時間行なった粉末は、前記のフィルム状サンプルと同じく、容易且つすばやく溶解した。ただし、粉末状サンプルの乾燥にはフィルム状より一般的にも長時間を要したが、水に対する溶解性はいずれも高かった。

前記導電性ポリマーの水分含有率を調べた結果、表-3に見られるようにほとんど5%以上の水分を含有していることがわかった。

（以下余白）

表-3 耐水性試験結果

試料の種類と形態	乾燥条件	含水率	耐水性の状況
① (I a) フィルム状	常温、 10^{-3} Torr、30日間	約2%	40℃の温水中で溶出した。（不完全）
② (I a) フィルム状	常温、 10^{-3} Torr、5時間	約6%	常温水中に投入して1〜2分以内に完全に溶解した。
③ (II a) フィルム状	常温、 10^{-3} Torr、5時間	約7%	同上
④ (I a) 粉末状	常温、 10^{-3} Torr、10時間	約7%	常温水中に投入して速く溶解すると完全に溶解した。
⑤ (II a) 粉末状	常温、 10^{-3} Torr、10時間	約8%	同上

《実験例1》

前記水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーと水不溶性自己ドーブ型導電性ポリマーの電気化学的活性の劣化有無を調べるために、電位走査による電流-電圧曲線の挙動変化を検討した。

サンプル電極として、前記水溶性の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマー（I a）のフィルムをITO（酸化錫、酸化インジウム透明電極）ガラス表面に製膜したものを2個作製し、常温、真空下（ 10^{-3} Torr）、5時間の初期乾燥を行なった。そして、このうちの1個のサンプル電極を100℃、真空下（ 10^{-3} Torr）、5時間乾燥処理した。これらの2個のサンプル電極をそれぞれ別個に用いて、常法の電気化学セル（セル構成：ポリマー（I a）10、5モルHBF₄（H₂O 6%）/アセトニトリル|Pt；電位走査速度：50、100、200 mV/sec）をそれぞれ組み、サイクリックボルタムメトリーを測定した。そして得られた結果からポ

リマーの乾燥処理前後の影響を比較したところ、

図-1に見られるように酸化、還元過程には殆ど変化が認められなかった。

しかし、実施例2の②の加熱処理を施すことによって電気化学的サイクルが150回から6000回以上になることがわかり、電気化学的安定性が向上し、デバイスとして長期間の繰返し使用が出来ることがわかった。

ここで、サイクル安定性が向上したことは、エレクトロデバイスとしての用途上極めて有益な改善点となった。

《実験例2》

脱水乾燥処理による前記ポリマーの化学構造や物理的構造変化の有無について調べるために、以下のように実験及び分析を行なった。前記自己ドーブ型導電性ポリマーの導電性に与える構造的変化を調べるために、前記ポリマー（I a）のフィルム状サンプル（処理前及び120℃×10時間処理）を使って紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、図-2に示しているよ

うに自己ドーピングに対応する極大吸収波長の λ_{max} がほとんど同一であり、脱ドーブしていないことを示している。

前記ポリマー(1a)の粉末形態における熱分析挙動をTG(熱重量測定計、測定条件:昇温速度、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、TGレンジ、 10mg)で調べたところ、図-3に見られるように乾燥処理前後では全く重量変化には大きな変化は認められなかった。また、示差熱分析においても同様であった。

X線解析によるポリマーの結晶性の変化についても検討したところ図-4に見られるように乾燥処理前後では特に相違は認められなかった。

【実験例3】

脱水乾燥処理前後の電気伝導率に与える影響を調べるために、前記ポリマーの(1a)の粉末状サンプルを使って常法により、四端子法で検討したところ、表-4に示すごとくオープン中、 120°C 、10時間の乾燥処理したのも従来の水溶性自己ドーピング機能を有する導電性ポリ

マーと全く同程度の電気伝導率を示した。

そして、短時間の時間分割測定が可能な分光学的手段により、前記自己ドーブ型導電性ポリマーのスペクトル変化を測定したところ、図-5Aが得られた。このうち、可視領域の波長 500nm の吸光度の変化に注目したものが図-5Bである。この時の吸光度の時間的変化を解析することでデバイスとしての電気化学的応答性が比較検討できる。例えば図-5Bでは、前記処理を行っても自己ドーブ型導電性ポリマーの応答性は、約40ミリ秒ほどで吸光度の変化が飽和状態に近づき、これは従来のポリチオフェン等に比べれば約1/10の時間内で色変(エレクトロクロミズム)が完了するものと評価できる。

このように、前記脱水処理を施しても自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーの早い電気化学的応答性は損なうことがなく、むしろデバイスとしての寿命が延びるという効果が認められた。

【発明の効果】

導電性ポリマーの中で、自己ドーピング型の導

電性ポリマーはドーピング機能が動き易い小さな

表-4 電気伝導率

乾燥条件	電気伝導率
オープン中 120°C 10時間	$7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$
常温乾燥(従来の方法)	$7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

【実験例4】

水不溶性の自己ドーブ型導電性ポリマーの電気化学的応答性に対する種々の脱水処理の影響について詳しく検討したところ、図-5で示しているように乾燥処理前と全く同程度の極めて早い応答が安定的に観測された。なお、このとき用いた評価分光セルは、オープン中 120°C 、10時間の乾燥処理を施したスピンコート電極(耐水化された自己ドーブ型導電性ポリマーを被膜したITOガラス電極を作用極とする)と、白金メッシュ電極(対極)とを組み込んだ2極型分光セルであって、0.5モル濃度のHBF₄と水分6%を含むアセトニトリル電解質溶液を用いたものであ

る。導電性ポリマーはドーピング機能が動き易い小さなプロトンの移動を介する自己ドーピング機能であって、エレクトロクロミック現象の応答速度が速く、表示素子として有用性は十分予想されているが、水溶性であり、空気中の湿度により性能を低下すること、また電解液として水系のものの使用はもちろん、非水系であっても反復使用中に導電性ポリマーの溶出や素子表面の変化により簡単に失活し易い欠点があった。

しかし、これを脱水処理により冷水に不溶化させただけでもある程度の耐水性与えられると共に湿度に対しても抵抗力を有するものとなる。

更に、熱水抽出にも十分耐える水不溶性となったものは、他の電気的特性の変化はないにもかかわらず、湿度や水分に対して抵抗力を有し、高湿度の環境、電解液中での長時間の使用も可能となったので高速応答速度と共に利用される分野が大幅に拡大するものと思われる。

4. 図面の簡単な説明

図-1は自己ドーブ型導電性ポリマー(1a)

のフィルムを製膜し、その加熱乾燥処理前後におけるサイクリックボルタムグラフを示す。

セル構成はポリマー (I a) / ITO / 0.5 M-HBF₄ (H₂O 6%) / アセトニトリル / Pt. であり、図-1の(A)は常温、10⁻³ Torr、5時間乾燥後のもの、図-1の(B)は100℃、10⁻³ Torr、5時間加熱乾燥を施したもの(実施例2-②)。電位走査速度は、曲線1が200 mV/秒、曲線2が100 mV/秒、曲線3が50 mV/秒である。

図-2は、ポリマー (I a) のフィルムの加熱乾燥処理前後の紫外、可視、近赤外吸収スペクトル図である。

図-3は、加熱乾燥処理前後における自己ドーブ型ポリマーの熱的挙動を表す。図-3(A)は粉末状の加熱前水溶性ポリマー (I a) を2.3 mg 使用したとき、図-3(B)は同ポリマーを加熱乾燥した水不溶性のポリマー (I a) を2.6 mg 使用して測定したものである。昇温速度はそれぞれ10℃/minである。

図-4は、加熱乾燥処理前後におけるX-線回折パターンの比較を示す。測定サンプルは共に粉末状ポリマー (I a) である。

図-5は、100℃、10⁻³ Torr、5時間で乾燥したフィルム状ポリマー (I a) の電気化学的スペクトル変化を示す。セル構成はポリマー (I a) / ITO / 0.5 M-HBF₄ (H₂O 6%) / アセトニトリル / Pt. である。図-5の(A)はスペクトル1は対極基準で0Vに設定して得られたもの、スペクトル2~9はスペクトル1の状態から電位の矩形パルス(2.0V)を印加したときのスペクトルの経時変化(10 m秒ごと)を追跡したものである。図-5の(B)は(A)のスペクトルにおいて、波長500 nmの吸光度の経時変化を追跡し、基準状態1に対して標準化したものである。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 菊地 精一

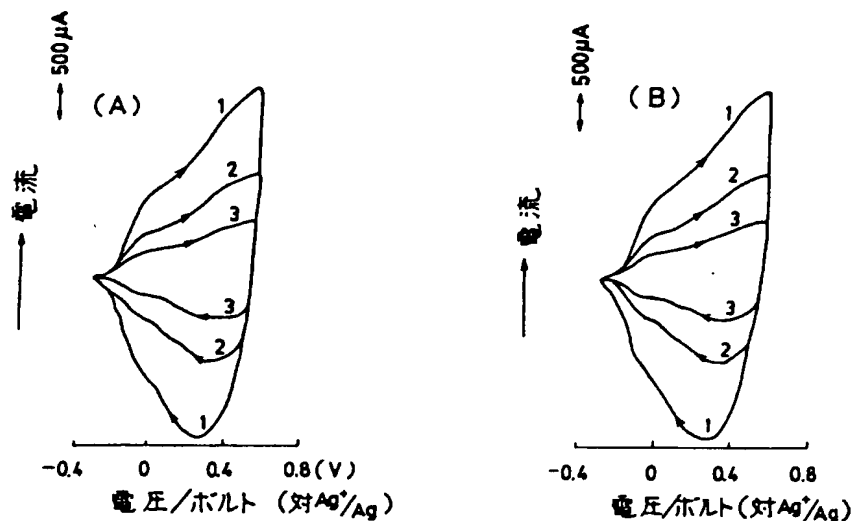


図-1 加熱乾燥処理前後におけるサイクリックボルタムグラフ

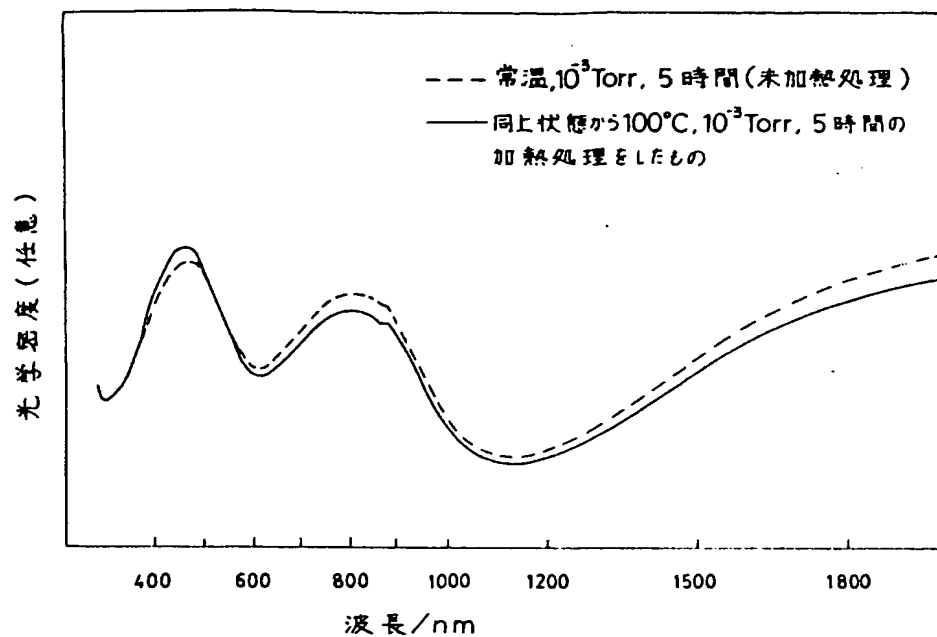


図-2 加熱乾燥処理前後の紫外可視近赤外吸収スペクトル

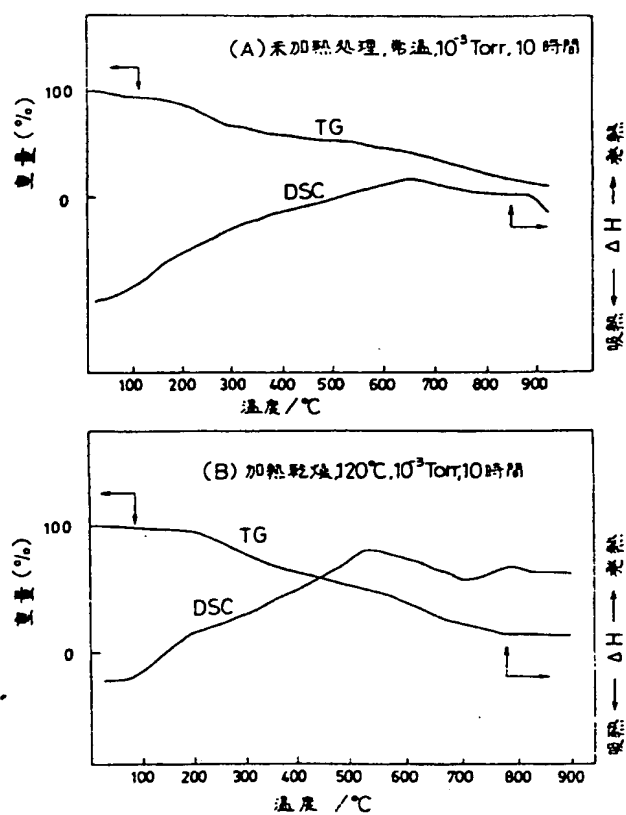


図-3 加熱乾燥処理前後における自己ドープ型ポリマーの熱的挙動

(A) 未加熱処理, 常温, 10^{-3} Torr, 10 時間

(B) 加熱乾燥, 120°C , 10^{-3} Torr, 10 時間

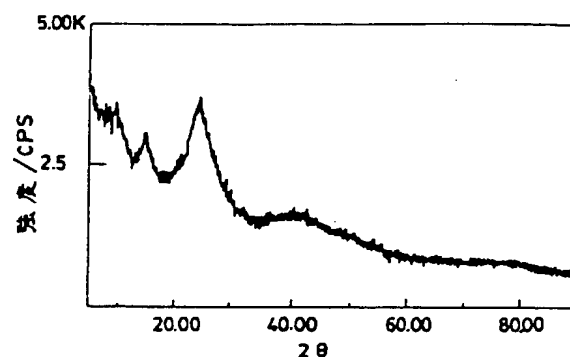
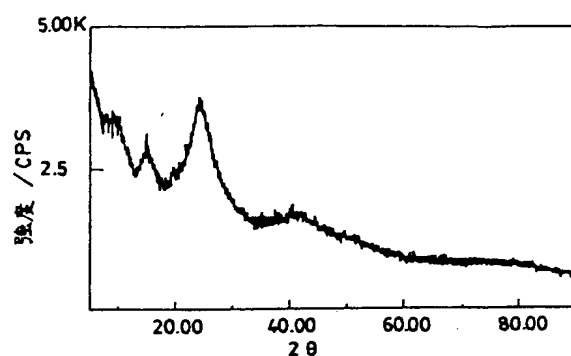


図-4 加熱乾燥処理前後におけるX線回折パターンの比較

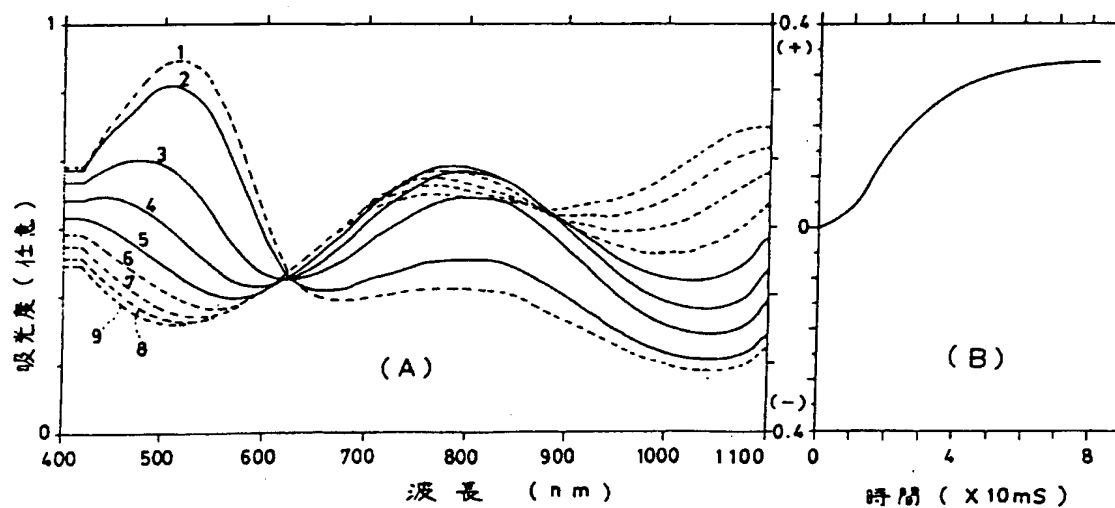


図-5 加熱乾燥後(条件 100°C , 10^{-3} Torr, 5 時間)におけるフィルム状重合体(Ia)の電気化学的スペクトル変化

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.